第30卷 第5期
2016 年 5 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 5
May 2016

功能化石墨烯/弹性体协同强韧化聚丙烯纳米复合材料的制备和性能研究*

蔺海兰 申亚军 王正君 周 醒 王 刚 卞 军

(西华大学材料科学与工程学院 成都 610039)

摘 要 利用乙二胺功能化石墨烯(GS-EDA)为纳米填料, 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH)弹性体为增韧剂, 经熔融共混法制备了PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料。并采用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、示差扫描量热仪(DSC)、热失重分析(TGA)、力学性能、热变形温度和熔融指数测试分别对填料和所得纳米复合材料的结构和性能进行了测试和表征。研究表明, EDA已成功接枝于石墨烯的表面上; POE-*g*-MAH的酐基与GS-EDA的氨基发生了作用改善了共混体系的界面相容性并促进了GS-EDA在PP基体中的分散性。当GS-EDA含量为0.5%(质量分数)时, 复合材料的拉伸强度、弹性模量和冲击强度分别较PP/POE-*g*-MAH提高了25.2%、32.5%和26.9%, 此时复合材料的综合力学性能也最好。添加GS-EDA提高了复合材料的结晶温度、熔融温度和结晶度。GS-EDA的加入使PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的热稳定性提高, 而熔融指数逐渐降低。

关键词 复合材料 , 功能化石墨烯, 聚丙烯, 力学性能, 热性能

分类号 TQ325.1+4 文章编号 1005-3093(2016)05-0393-08

Preparation and Performance of Polypropylene Nano-composites Toughened-Reinforced Synergetically with Functionalized Graphene and Elastomer

LIN Hailan** SHEN Yajun WANG Zhengjun ZHOU Xing WANG Gang BIAN Jun

(College of Materials Science and Engineering, Xi-Hua University, Chengdu 610039, China)

*Supported by the National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Programs No.201510623033; the Key Laboratory Open Research Fund Project of Special Material and Its Preparation Technology of Universities in Sichuan Province Nos. szjj2015-084 & szjj2015-086 and Xihua University "Xihua Cup" Fund Project No.2016-XX.

Manuscript received August 1, 2015; in revised form September 29, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (028)87720514, E-mail: linhailan2003@163.com

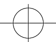
ABSTRACT Using ethylenediamine functionalized graphene (GS-EDA) as nano-filler and maleic anhydride grafted polyolefin elastomer (POE-*g*-MAH) as toughening agent, the PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposites were prepared by melt blending method. The morphology and properties of nano-filler and the prepared nanocomposites were characterized in detail by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetric analysis (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), mechanical properties, thermal deformation temperature and melt flow rate tests. The results indicated that EDA was successfully grafted onto GS. The reactions between the GS-EDA and POE-*g*-MAH could improve effectively the interfacial compatibility of blending systems and the dispersion of GS-EDA in the matrix. The tensile strength, elastic modulus and impact strength of the nanocomposites with 0.5 mass% GS-EDA increased by 25.2%, 32.5% and 26.9% respectively in comparison with those of PP/POE-*g*-MAH without GS-EDA. The comprehensive mechanical performance could also be acquired for the PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposite with 0.5 mass% GS-EDA. The crystalline temperature, melting temperature and the degree of crystalline of the PP/POE-*g*-

* 国家级大学生创新创业训练计划项目201510623033, 特种材料及制备技术四川省高校重点实验室开放研究基金项目szjj2015-084, szjj2015-086和西华大学"西华杯"基金项目2015-XX资助。

2015年8月1日收到初稿; 2015年9月29日收到修改稿。

本文联系人: 蔺海兰

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.434



MAH/GS-EDA composites increased due to the GS-EDA incorporation. The thermal stability of all the PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA composites is improved, while the melt flow rate decreased gradually, with the addition of GS-EDA.

KEY WORDS composite, functionalized graphene, polypropylene, mechanical property, thermal property

共混改性制备高性能聚合物基复合材料已成为提高聚合物性能、拓宽其应用领域的重要手段, 具有重要的经济与科学研究价值。聚丙烯(PP)是一类重要的通用塑料, 但其低温缺口冲击强度低, 载荷下热变形温度低及耐热老化性能差等不足限制了其在某些领域的推广应用。因此, PP的改性, 特别是采用弹性体或纳米无机填料改性PP的研究受到了广泛的关注。传统的增韧改性剂, 如橡胶类[1-3]、热塑性弹性体类[4, 5]、塑料粒子类[6, 7]、无机刚性粒子[8-14]等都已经广泛应用于改善的PP冲击韧性。已有研究结果表明, 除了无机刚性粒子外, 传统的增韧改性剂虽能显著改善PP的冲击性能, 但却不可避免的降低机体的刚性和强度。近年来, PP的改性更关注于探索既能改善PP的冲击性能、又能改善其导电、导热等功能特性, 这已成为PP功能化发展的主要趋势。

石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以sp^2杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的单层片状结构的新材料, 是目前世界上最薄却也最坚硬的纳米材料[15]。当前, 将石墨烯与聚合物复合制备高性能聚合物基纳米复合材料已成为石墨烯研究和应用的热点[16, 17]。石墨烯的加入可以有效提高聚合物基体的力学(如抗拉强度、冲击韧性、抗老化强度等)、热学和导电性能, 因而被看作是聚合物基复合材料的理想增强体。研究发现, 在PP基体中添加石墨烯可以改善PP的力学、热学和电学性能。Kalaitzidou等[18]和Li等[19]分别制备了石墨烯填充改性的PP基纳米复合材料。研究表明, 石墨烯的加入改善了复合材料的热学、电学等性能。Yun等[20]、Hsiao等[21]和邱峰等[22]将石墨烯片(GS)进行功能化改性, 并制备PP基纳米复合材料。研究发现, 对GS的不同处理方法会影响GS在基体材料中的分散性和相容性, 从而影响复合材料的力学、热学等性能。本课题组的杨峰等[23]、何飞雄等[24]采用PP接枝马来酸酐(PP-*g*-MAH)为增容剂, 用母料-熔融共混法制备了共价功能化改性石墨烯片掺杂改性的PP纳米复合材料。结果表明, 共混过程中组分之间的相互作用改善了共混体系的界面相容性, 当填料含量为0.5%(质量分数, 下同)时, 复合材料的拉伸强度达到最大值, 比PP/PP-*g*-MAH提高了18.9%, 比纯PP提高了13.4%。但填料过多时, 则发生团聚。进一步研究发现采用不同的功能性单体, 如乙二胺、十八胺等对氧化石墨烯进行功能化改性, 所得复合材料的力学和热学性能都较纯PP有明显的改善, 但复合材料的冲击性能改善不明显, 石墨烯含量过大还会导致PP基体的脆性进一步变大, 在载荷作用下冲击韧性变差。为了克服这一不足, 本研究拟尝试在传统的PP/石墨烯复合体系中添加马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH)弹性体为增韧剂, 以乙二胺(EDA)作为石墨烯的功能化改性剂, 并经熔融共混法制备了不同乙二胺功能化石墨烯(GS-EDA)含量的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料。以期在共混过程中POE-*g*-MAH的酐基与EDA的氨基发生反应, 这不仅能有效促进石墨烯在PP基体中的分散, 还能改善石墨烯与共混组份的界面相互作用, 以实现石墨烯和弹性体对PP的协同强韧化改性, 并通过FTIR、SEM、DSC、TGA、力学性能和熔融指数测试对材料的微观结构和性能进行表征。

1 实验方法

1.1 主要试剂及原材料

PP: T30S, 独山子石化公司; 乙烯-辛烯共聚物(POE): DF710, 新加坡三井化工; 天然石墨粉(NGP, SP-2, C含量 > 99%, D=5 μm): 青岛天和石墨有限公司; 浓硫酸(H_2SO_4, 98%), $NaNO_3$, $KMnO_4$, H_2O_2, N, N-二甲基甲酰胺(DMF), EDA, 浓氨水, 丙酮、马来酸酐(MAH)等由成都科龙化工试剂有限公司提供。

1.2 试样制备

(1) 氧化石墨(GO)的制备

采用改进的Hummers法[10]制备GO。具体步骤如下: 将23 mL浓H_2SO_4置于干燥的烧杯中, 于冰水浴中冷却至4 ℃以下, 搅拌下加入1 g NGP和0.5 g $NaNO_3$的混合物, 再缓慢加入3 g $KMnO_4$, 将体系的温度控制在20℃以下, 继续搅拌反应5 min后将体系温度升至35±3℃, 恒温搅拌30 min后在激烈搅拌下加入46 mL去离子水。将上述体系转入98℃的油浴锅中, 保持15 min, 然后加入71 mL热的去离子水进行高温水解, 并加入6 mL H_2O_2以中和未反应的强氧化剂, 趁热抽滤并用去离子水充分洗涤至中性, 干燥待用。

(2) 乙二胺功能化石墨烯片(GS-EDA)的制备

将300 mgGO加入到300 mL DMF中, 超声剥离1 h, 得到均一分散的GO稀溶液。将上述体系移至50℃油浴中, 加入0.9 mL浓氨水和3.6 mL EDA后, 继续反应8 h。反应结束后将产物抽滤、用无水乙醇充分洗涤、60℃真空干燥24 h后备用。

(3) 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH)的制备[25]:

将5 g MAH、0.75 g DCP超声溶解在60~80 mL丙酮中, 待完全溶解后与500 g POE混合、晾干、并在TSE-30A型同向双螺杆挤出机上进行熔融接枝制备POE-*g*-MAH。

(4) PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料的制备

采用熔融共混法。具体制备过程(以含0.5% GS-EDA的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料的制备过程为例)如下: 将定量PP和POE-*g*-MAH及GS-EDA混合均匀后, 在HL-200型混炼机上于190℃下混炼15 min(螺杆转速为50 r/min)。所得共混物经平板硫化机(200℃、10 MPa)热压成片材。裁片得到62.5 mm×3.25 mm×1 mm(长×宽×厚)的哑铃型试样和10 mm× 10 mm× 1.5 mm(长×宽×厚)的矩形试样。复合材料中POE-*g*-MAH的含量固定为8%(质量分数)。GS-EDA的质量分数分别为0, 0.25%, 0.5%, 0.75%和1%。

1.3 样品测试与表征

FTIR测试: 采用Tensor27型傅里叶红外光谱仪, 其中GO和GS-EDA粉末采用KBr压片制样。

微观形貌测试: 采用JSM-6510LV型扫描电子显微镜, 测试样品分别为拉伸和冲击断面, 样品测试前表面经喷金处理。

DSC测试: 在TA Q200型示差扫描量热仪上测试复合材料的熔融和结晶行为。试样(5~10 mg)先从25℃升温到200℃(升温速度为10℃/min), 在200℃下恒温5 min后, 再降温到-50℃, 并恒温5 min以消除热历史; 再从-50℃以10℃/min的速度升温至200℃, 整个过程以N_2为载气。从第二次升温过程获得熔融参数, 而结晶温度从降温段获得。由结晶热焓(ΔH_c)的公式可以求出试样的结晶度X_c:

$$X_C = \frac{\Delta H_C}{\Delta H_0} \times 100\%$$

式中ΔH_0为完全结晶PP的结晶热焓, 取值为209 J/g。

复合材料的热稳定性能: 采用2950 TGA HR V5.4AModule TGA 1000°C型热重分析仪, 升温速率为10℃/min, 氮气气氛。

拉伸性能测试: 采用CMT6104型电子万能(拉力)试验机, 室温下、拉伸速度为10 mm/min, 测试标准为GB/T1040-92, 每个配比测试5−6个试样并取平均值。

冲击性能测试: 采用TCJ-25型摆锤式冲击试验机, 测试标准为GB/T1040-93, 试样尺寸为10 mm×10 mm×1.5 mm(长×宽×厚), 均铣V型缺口宽度为2 mm。

熔融指数测试: 采用GT-7100-MI型橡胶熔融指数仪, 测试温度为200 ℃, 负荷为5 kg。

2 结果与讨论

2.1 填料表面结构分析

图1为GO和GS-EDA的红外光谱图。GO的红外光谱中出现的特征吸收峰分别是: 1724 cm^{-1}为羧基(或羰基)中C=O的伸缩振动峰、1112 cm^{-1}为环氧基团C-O-C的伸缩振动峰, 表明已经成功制备了GO。GO上存在含氧官能团, 为氧化石墨烯片的进一步功能化提供了前提条件。GS-EDA的红外光谱出现的特征吸收峰分别是: 1622 cm^{-1}为酰胺基中羰基的伸缩振动峰、1575 cm^{-1}为亚氨基(-NH-)的弯曲振动和C-N伸缩振动峰, 表明二级酰胺键(-CO-NH-)的存在, 即EDA已成功地接枝到石墨烯片上; 同时原GO上的羧羰基峰和环氧峰都消失, 表明EDA接枝到石墨烯表面的同时, 对氧化石墨烯还有还原作用。接枝机理是EDA上的氨基与氧化石墨烯片表面的羧基或环氧基团发生酰化反应或开环反应将其接枝到氧化石墨烯表面, 作用机制如图2所示。

2.2 力学性能测试

已有研究结果表明, 在PP/POE复合体系中, 当POE的质量含量为8%~10%时, 体系的综合性能最佳[26]。因此, 本研究在制备PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料时, 固定POE-*g*-MAH的含量为8%, 并在此体系中加入GS-EDA, 研究不同GS-EDA含量对复合材料力学性能的影响, 测试结果如图3所示。纯PP的拉伸强度、扯断伸长率、弹性模量和缺口冲击强度分别为31.6 MPa、425%、910.3 MPa和6.21 kJ/m^2。在PP中加入POE-*g*-MAH后, PP/POE-*g*-MAH体系的拉伸强度(21.4 MPa)、扯断伸长率(150%)和弹性模量(480 MPa)较纯PP降低, 这是由

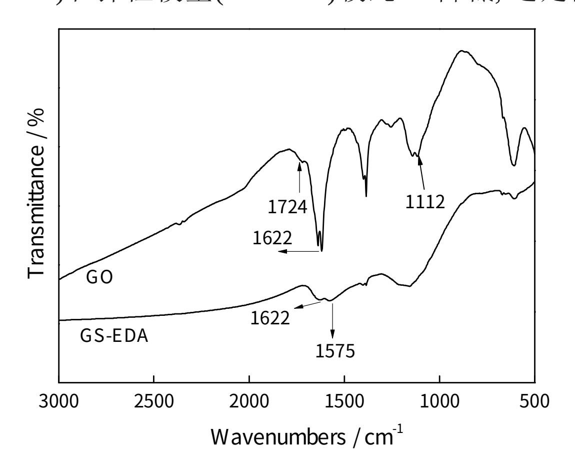


图1 GO和GS-EDA的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of GO and GS-EDA

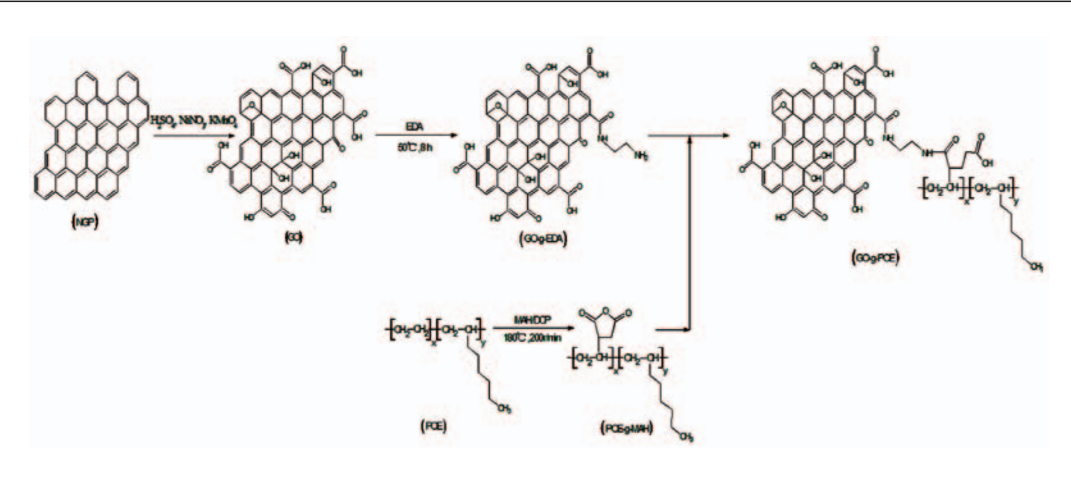


图2 NGP的氧化、接枝过程、以及POE-*g*-MAH与GS-EDA之间的作用机制

Fig.2 The process of oxidation, grafting of NGP, as well as the interaction mechanism between POE-*g*-MAH and GS-EDA

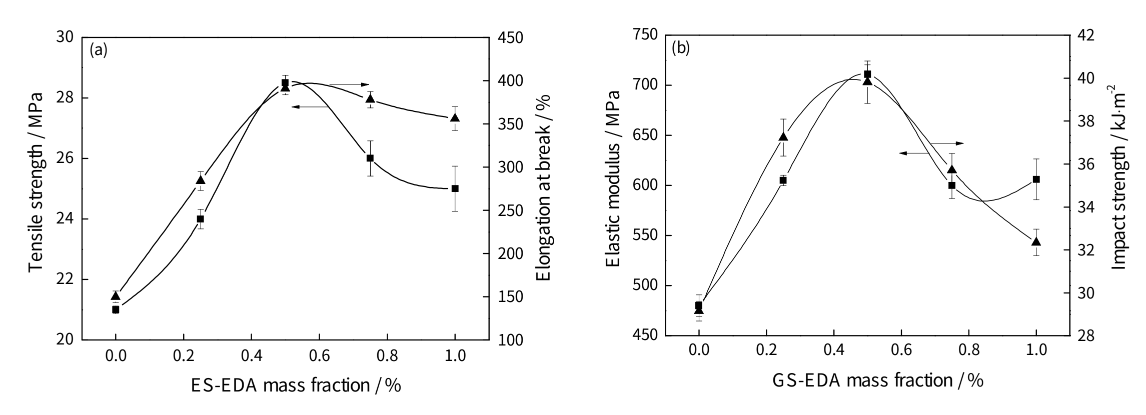


图3 不同GS-EDA质量分数的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料力学性能 (a)拉伸强度和扯断伸长率; (b)弹性模量和冲击强度

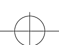
Fig.3 The mechanical properties of PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposites with different GS-EDA contents (a) the tensile strength and elongation at break; (b) the elastic modulus and impact strength

于PP与POE-*g*-MAH的相容性较差引起的; 而其缺口冲击强度(29.15 kJ/m^2)比纯PP提高了近4.5倍, 表明弹性体POE-*g*-MAH对PP增韧效果显著。随着GS-EDA用量的增加, 与PP/POE-*g*-MAH体系相比, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合体系的拉伸强度、弹性模量和冲击强度均先增加后下降。当加入0.5% GS-EDA时, 其拉伸强度、弹性模量和冲击强度达最大值, 分别为28.6 MPa、711 MPa和39.9 kJ/m^2, 分别较PP/POE-*g*-MAH提升了25.2%, 32.5%和26.9%。表明GS-EDA对PP/POE-*g*-MAH具有显著的强韧作用。这归于GS-EDA本身具有较高的力学强度, 加之其在PP/POE-*g*-MAH基体中良好分散并改善了复合体系的界面相互作用。综合力学性能的研究结果, GS-EDA的用量在0.5%时综合性能最佳。已有研究表明[27], 力学性能随填料含量的变化出现的临界点与填料在基体中完全形成三维网络时填料的添加临界值(GS-EDA添加量的阀值)具有某种关联, 即在该临界值时填料三维网络完全形成。但随着其含量的不断增加, 在基体中发生团聚的几率增大, 从而导致缺陷的形成, 并使复合材料的拉伸性能降低。

2.3 微观形貌表征

图4和图5分别是不同GS-EDA质量分数的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料的冲击断面(图4)和拉伸断面(图5)的SEM图。由图4可以看出, 在PP/POE-*g*-MAH体系的冲击断面中, POE-*g*-MAH作为分散相以规则的球形颗粒均匀地分布于PP基体中。部分POE-*g*-MAH颗粒在冲击载荷下从基体中脱出而形成孔洞(图4a)。低GS-EDA含量时, 能清楚看到POE-*g*-MAH相颗粒(图4b), 但当GS-EDA加入量为0.5%后(图4c), 冲击断面的形貌发生明显变化, 难以观察到分散相POE-*g*-MAH颗粒。说明GS-EDA的加入改善了PP与POE-*g*-MAH的相容性, POE-*g*-MAH与基体PP形成完整的连续相, 而因加入的GS-EDA量较少, 难以观察到GS-EDA相。

由图5可以看出, PP/POE-*g*-MAH体系的拉伸断面较为光滑, 表明PP/POE-*g*-MAH体系为不相容



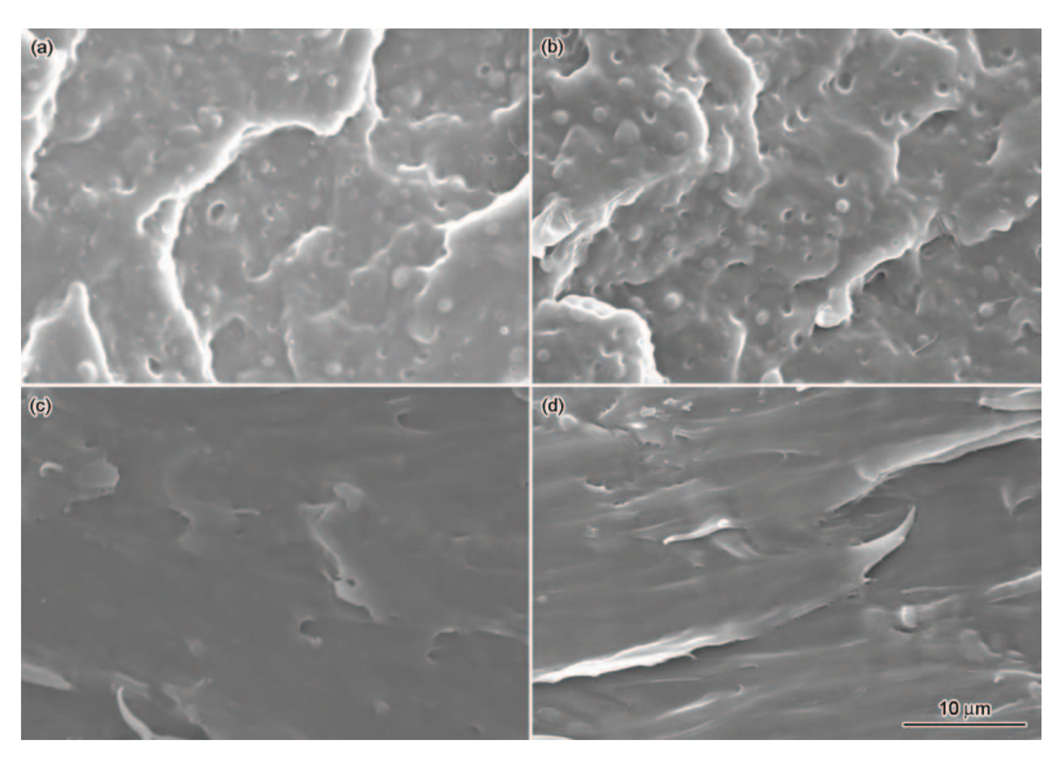


图4 不同GS-EDA质量分数的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的冲击断面SEM像

Fig.4 The SEM images of impact fractures of PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposites with different GS-EDA content. (a) without GS-EDA, (b) 0.25% GS-EDA, (c) 0.5% GS-EDA, (d) 1% GS-EDA

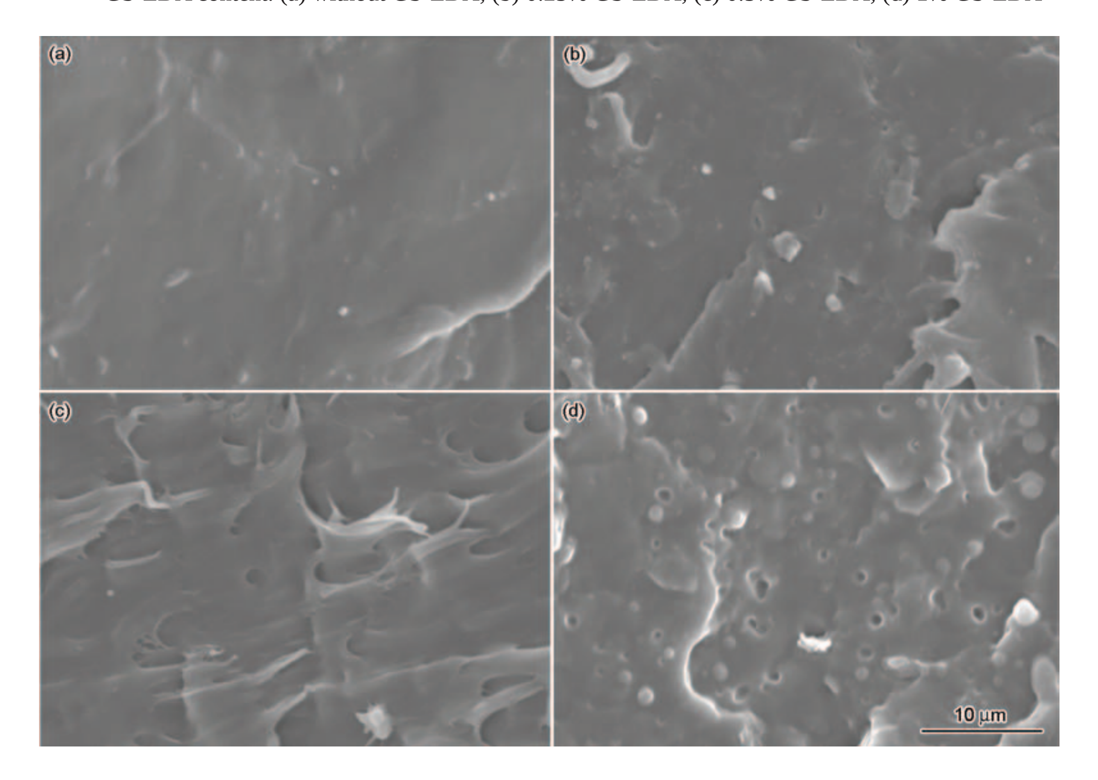


图5 不同GS-EDA质量分数的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料的拉伸断面SEM像

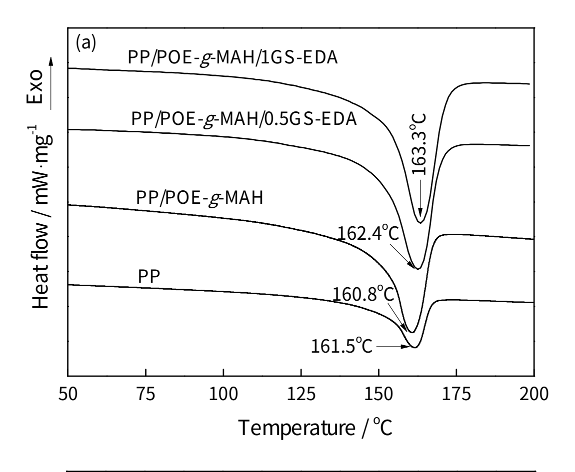
Fig.5 SEM images of tensile fractures of PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposites with different GS-EDA content. (a) without GS-EDA, (b) 0.25% GS-EDA, (c) 0.5% GS-EDA, (d) 1% GS-EDA

体系。当加入GS-EDA后, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料拉伸断面产生了较明显的形变。表明GS-EDA的加入改善了PP与POE-*g*-MAH的相容性, 这与EDA的氨基与POE-g-MAH的酐基发生作用有关(如图2所示)。当GS-EDA的用量为1%时, 复合材料的拉伸断面上还有POE-*g*-MAH颗粒镶嵌于基体PP中, 表明在拉伸负荷作用下, 这些颗粒仍然与基体PP具有较好的界面结合, 良好的界面结合

能有效改善复合材料的拉伸性能。

2.4 熔融结晶行为分析

图6是纯PP、PP/POE-*g*-MAH及PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的DSC升温熔融(图6a)和降温结晶曲线(图6b)。可以看出, POE-*g*-MAH/GS-EDA的加入使PP的结晶和熔融行为发生了明显的变化。纯PP的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)和结晶度(X_c)分别为161.5℃、115.9℃和35.9%。加入POE-*g*-MAH后, PP/POE-*g*-MAH复合材料中PP相的T_c、T_m和X_c降低, 原因归于PP和POE链在结构和性质上较为相似, 导致POE对PP的结晶有抑制作用。进一步分析发现, PP/POE-*g*-MAH复合材料中PP的结晶度降低, 非晶部分比例增加, 冲击过程中非晶部分由于分子链段可以运动, 并且非晶区的分子链有缠结, 能更有效的抵抗裂纹扩展, 因此有利于冲击韧性的提高。这与冲击性能测试结果吻合。在PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料中, 随GS-EDA的加入, 复合材料中PP相的T_c、T_m和X_c逐渐增大, 这是由于均匀分散的GS-EDA起异相成核剂作用, 导致了复合材料中PP相的T_c、T_m和X_c增大。PP相的X_c增大将导致复合材料的拉伸强度提高。同时, 在复合材料中还存在极大部分的非晶成分, 非晶部分能赋予复合材料优异的冲击性能。因此, GS-EDA的加入可以削弱POE-*g*-MAH对PP拉伸强度的不良影响, POE-*g*-MAH/GS-EDA对PP具有明显的协同增韧增强效应, 这显然优于PP/POE-*g*-MAH共混体系。本文中的拉伸强度测试表明, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的拉伸性能要优于PP/POE-*g*-MAH共混体系, 而图6(a)中复合材料的熔融结晶特征则证实复合材料的宏观性能与微观结晶结构确实存在关联。综上, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的T_c和T_m随GS-EDA用量的增大而增大, 表明GS-EDA提高了复合材料的热稳定性能。这将在TGA分析中进一步证实。



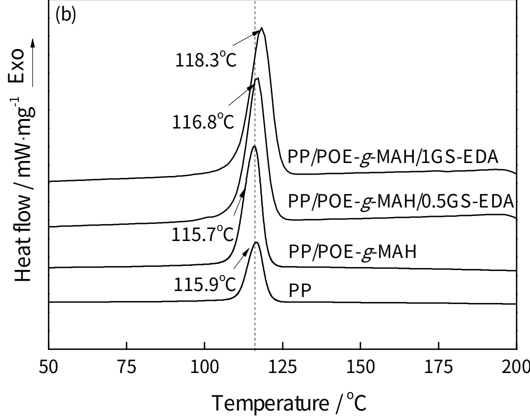


图6 纯PP、PP/POE-*g*-MAH和GS-EDA的质量分数分别为0.5%和1%时PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的DSC升温熔融曲线(a)和降温结晶曲线(b)

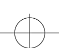
Fig.6 DSC heating (a) and cooling (b) curves of pure PP, PP/POE-*g*-MAH and PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA composites with 0.5% and 1% GS-EDA mass fraction

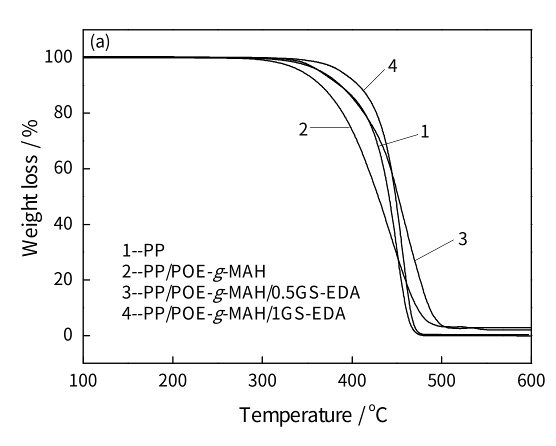
2.5 热稳定性测试

图7是纯PP、PP/POE-*g*-MAH及PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的的热失重曲线(a图-TGA, b图-DTA)。从图7(a)可以看出, PP/POE-*g*-MAH比纯PP的热稳定性低, 这是由于弹性体POE-*g*-MAH的热稳定性较PP低引起的。而与PP/POE-*g*-MAH复合材料相比, 添加不同含量GS-EDA的复合材料的热分解温度均向高温方向移动。从图7(b)可见, 含0.5%和1%GS-EDA的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的最大热失重温度(T_{max})分别为451.3℃和459.7℃, 较纯PP的T_{max}(438.1℃)分别提高了13.2℃和21.6℃。表面功能化石墨烯的加入显著改善了基体PP的热稳定性能。GS-EDA本身优良的热稳定性能赋予复合材料优异的耐热稳定性, 而复合材料界面作用的改善阻碍了热解过程中热流的传递, 也进一步提高了复合材料的热稳定性。

2.6 熔体流动速率测试

不同GS-EDA含量的PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料的熔体流动速率(MFR)测试结果如图8所示。纯PP的MFR为7.3 g/10 min。由图8可以看出, PP/POE-*g*-MAH体系的MFR达到11.4 g/10 min。表明PP/POE-*g*-MAH二元复合材料较纯PP更易于流动。这是因为POE-*g*-MAH的MFR本身较低。当在PP/POE-*g*-MAH体系中加入GS-EDA后, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA纳米复合材料的MFR逐渐下降。这是由于GS-EDA本身的MFR较小, 且GS-EDA改善了共混组份之间的相容性, 导致复合材料熔体流动单元变大, 流动变得困难, 最终导致熔体流动速率降低。





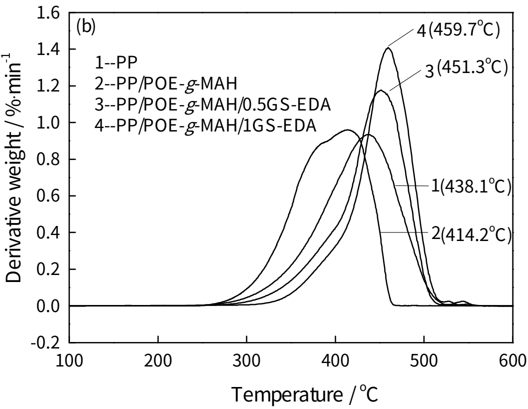


图 7　纯 PP、PP/POE-*g*-MAH 和 PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA 复合材料(GS-EDA 的质量分数分别为0.5%和1%)的热失重曲线: (a)-TGA; (b)-DTA

Fig.7 Thermal gravimetric curves of pure PP, PP/POE-*g*-MAH and PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA composites with 0.5% and 1% GS-EDA mass fraction: (a)-TGA; (b)-DTA

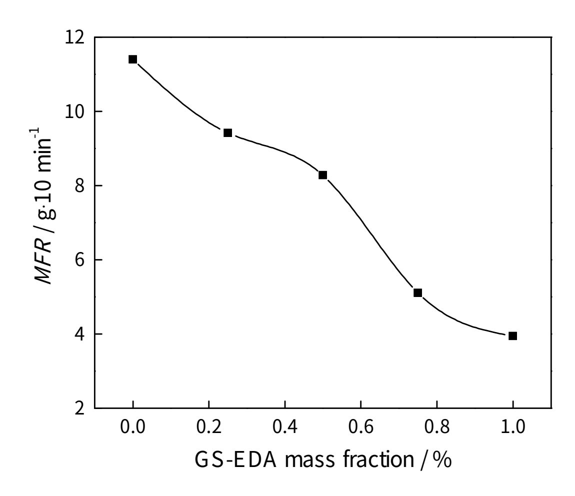


图 8　不同 GS-EDA 质量分数的 PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA 复合材料的熔体流动速率

Fig.8 The MFR of PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposites with different GS-EDA contents

3 结　论

1. 采用熔融共混法制备了PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA 复合材料, POE-*g*-MAH 和 GS-EDA 的加入提高了纯PP的拉伸强度和冲击强度, 当GS-EDA含量为0.5%时, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA 复合材料的综合力学性能最佳。

2. FTIR 分析表明, EDA 成功接枝于 GS 的表面。SEM 分析表明, GS-EDA 的加入改善了复合材料的界面相容性, GS-EDA 均匀分散在基体中。

3. 添加GS-EDA导致PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA复合材料中PP相的 T_c、T_m 和 X_c 增大。复合材料的熔融结晶特征证实复合材料的宏观性能与微观结晶结构确实存在关联。

4. GS-EDA 的加入使 PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA 复合材料的热稳定性提高。随着GS-EDA含量逐渐增加, PP/POE-*g*-MAH/GS-EDA 复合材料的熔融指数呈下降趋势。

参 考 文 献

1　Wang Y, Zhang Q, Na B, Du R N, Fu Q, Shen K Z, Dependence of impact strength on the fracture propagation direction in dynamic packing injection molded PP/EPDM blends, Polymer, **44**(15), 4261 (2003)

2　Yoon L K, Choi C H, Kim B K, Reactive extrusion of PP/natural rubber blends, Journal of Applied Polymer Science, **56**(2), 239 (1995)

3　LIU Xiaohui, HUANG Ying, LI Yuzhong, Research on the mechanical property of different PP/EPDM blends, Plastics, **2**, 30(1997)
(刘晓辉, 黄　英, 李郁忠, 不同PP/EPDM共混物力学性能研究, 塑料, **2**, 30(1997))

4　LI Huaxing, ZHANG Xiangcheng, Research on the SBS and LLDPE modified polypropylene powder, China Plastics, **3**(3), 20 (1989)
(郦华兴, 张祥成, SBS及LLDPE改性聚丙烯粉料的研究, 中国塑料, 3(3), 20(1989))

5　Gupta A K, Punwar S N, Dynamic mechanical and impact properties of PP/SEBS blend, Journal of Applied Polymer Science, **31**(2), 535(1996)

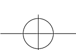
6　LIU Yi, ZHANG Hongxia, SHAO Yuejun, Mechanical properties and compatibility of PP/LLDPE blends, Petrochemical Industry Application, (5), 10(2006)
(刘　义, 张红霞, 邵月君, PP/LLDPE共混体系性能及相容性研究, 石油化工应用, (5), 10(2006))

7　YANG Qi, TIAN Yechun, MAO Yuming, Crystallization behavior and compatibility of PP/LLDPE blends, Polymer Materials Science and Engineering, **9**(5), 155(2004)
(杨　琪, 田野春, 毛益民, PP/LLDPE共混体系的相容性及结晶行为, 高分子材料科学与工程, **9**(5), 155(2004))

8　Lehmann B, Friedrich K, Wu C L, Improvement of notch toughness of low nano-SiO_2 filled polypropylene composites , Journal of Materials Science Letters, **22**(14), 1027(2003)

9　Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Friedrich K, Improvement of tensile properties of nano-SiO_2/PP composites in relation to percolation mechanism, Polymer, **42**(7), 3301(2001)

10　Wu C L, Zhang M Q, Rong M Z, Friedrich K, Silica nano-particles



filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites, Composites Science and Technology, **65**, 635(2005)

11 ZHOU Tonghui, RUAN Wenhong, WANG Yuelin, RONG Minzhi, ZHANG Mingqiu, Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization I: structure characterization, Acta Materiae Composites Sinica, **23**(2), 71(2006)
(周彤辉, 阮文红, 王跃林, 容敏智, 章明秋, 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 I: 结构表征, 复合材料学报, **23**(2), 71 (2006))

12 Friedrich Klaus, RONG Minzhi, ZHANG Mingqiu, Microstructural analysis of nanosilica reinforced polypropylene composites , Acta Materiae Composites Sinica, **23**(1), 44(2006)
(Friedrich Klaus, 容敏智, 章明秋, 纳米 SiO_2/聚丙烯复合材料的微观结构, 复合材料学报, **23**(1), 44(2006))

13 Rong M Z, Zhang M Q, Pan S L, Interfacial effects in polypropylene-silica nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, **92** (3), 1771(2004)

14 XU Weibing, GE Mingliang, HE Pingsheng, Preparation and property of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, China Plastices, **14**(11), 27(2000)
(徐卫兵, 戈明亮, 何平笙, 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能, 中国塑料, **14**(11), 27(2000))

15 Geim A K, Novoselov K S, The rise of grapheme, Nat. Mater., **6** (3), 183(2007)

16 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhass K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S, Graphene-based composite materials, Nature, **442**(7100), 282(2006)

17 Huang X, Qi X Y, Boey F, Zhang H, Graphene-based composites, Chem. So.c Rev., **41**(2), 666(2012)

18 Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal L T, Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets, Carbon, **45**(7), 1446(2007)

19 Li Y F, Zhu J H, Wei S Y, Ryu J, Sun L Y, Guo Z H, Poly(Propylene)/graphene nanoplatelet nanocomposites: melt rheological behavior and thermal, electrical, and electronic properties, Macromolecular Chemistry and Physics, **212**(18), 1951(2011)

20 Yun Y S, Bae Y H, Kim D H, Lee J Y, Chin I J, Jin H J, Reinforcing effects of adding alkylated graphene oxide to polypropylene, Carbon, **49**(11), 3553(2011)

21 Hsiao M C, Liao S H, Lin Y F, Wang C A, Pu N W, Tsai H M, Ma C C M, Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite, Nanoscale, **3**(4), 1516 (2011)

22 QIU Feng, LI Xiaoyun, WANG Ming, Structure and property of polypropylene/modified graphene oxide composites, Proceedings of the National Symposium on polymer materials science and Engineering(Wuhan, 2012, the second volume)
(邱 峰, 李筱芸, 王 明, 聚丙烯/改性氧化石墨烯复合材料结构及性能研究, 全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集 (武汉, 2012, 下册))

23 YANG Feng, BIAN Jun, HE Feixiong, LIN Hailan, WANG Gang, ZHOU Qiang, LI Sisi, HU Wenmei, LU Yun, Preparation and properties of PP/PP-*g*-MAH/GS-EDA nanocomposites, Engineering Plastics Application, **42**(9), 1(2014)
(杨 峰, 卞 军, 何飞雄, 蔺海兰, 王 刚, 周 强, 李丝丝, 胡文梅, 鲁云, PP/PP-*g*-MAH/GS–EDA 纳米复合材料的制备及性能, 工程塑料应用, **42**(9), 1(2014))

24 HE Feixiong, BIAN Jun, LIN Hailan, YANG Feng, ZHOU Qiang, WANG Gang, Preparation and characterization of functionalized graphene sheet/PP-PP-*g*-MAH composites , Acta Materiae Composites Sinica, **32**(1), 47(2015)
(何飞雄, 卞 军, 蔺海兰, 杨 峰, 周 强, 王 刚, 功能化纳米石墨烯片/PP-PP-g-MAH 复合材料的制备与表征, 复合材料学报, **32** (1), 47(2015))

25 LIU Yaqing, LU Menghai, XIAO Peng, Grafting of maleic anhydride on POE by reactive extrusion, Engineering Plastics Application, **29** (10), 17(2001)
(刘亚庆, 吕孟海, 肖 鹏, POE 与马来酸酐的反应挤出接枝, 工程塑应用, **29**(10), 17(2001))

26 ZHU Jingyun, DU Jingqiang, ZHAO Heying, Study on properties of PP modified with POE, China Synthetic Resin and Plastics, **24** (1), 14(2007)
(祝景云, 杜建强, 赵和英, POE 改性 PP 的性能研究, 合成塑脂和塑料, **24**(1), 14(2007))

27 Thongruang W, Spontak R J, Balik C M, Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber, Polymer, **43**(8), 2279 (2002)